

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-197153

(43) 公開日 平成5年(1993)8月6日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1			
C 0 8 L 77/10	L Q X	9286-4 J		
G 0 3 F 7/022				
7/30		7124-2 H		
		7352-4 M		
			H 0 1 L 21/30	3 0 1 R
			審査請求 未請求	請求項の数10(全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-139694

(22) 出願日 平成4年(1992)5月1日

(31) 優先権主張番号 P 4 1 1 4 9 2 8 . 9

(32) 優先日 1991年5月7日

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 390039413

シーメンス アクチエンゲゼルシャフト
SIEMENS AKTIENGESEL
LSCHAFT

ドイツ連邦共和国 ベルリン 及び ミュ
ンヘン (番地なし)

(72) 発明者 アルベルト ハンマーシュミット

ドイツ連邦共和国 8520 エルランゲン
コブルガー シュトラッセ 47 アー

(74) 代理人 弁理士 富村 潔

最終頁に続く

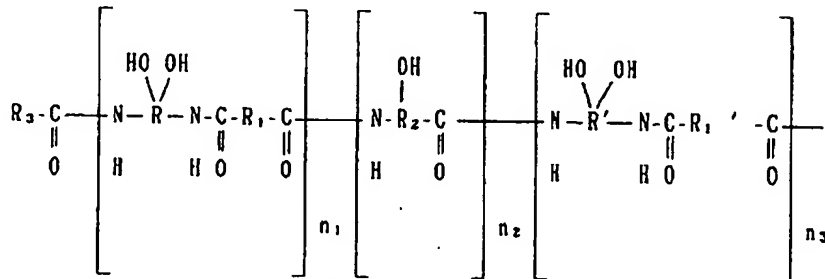
(54) 【発明の名称】 耐高熱性ポジ型レジスト及び耐高熱性レリーフ構造物の製法

(57) 【要約】

【目的】 貯蔵安定性に関する難点を生じない価格的に
有利な耐高熱性ポジ型レジストを提供する。

* 【構成】 ポリベンズオキサゾール前駆体が以下の構造
式:

* 【化1】



【式中R、R'、R₁、R₁'及びR₂は芳香族基であり、R₃はアルケニル基又はアルキニル基を少なくとも1個有する脂肪族、脂環式又は芳香族基であり、n₁、n₂及びn₃に関しては以下の通りである。n₁=1~100、n₂及びn₃=0又はn₁及びn₂=1~100、n₂=0又はn₁=1~100、n₁及びn₃=0

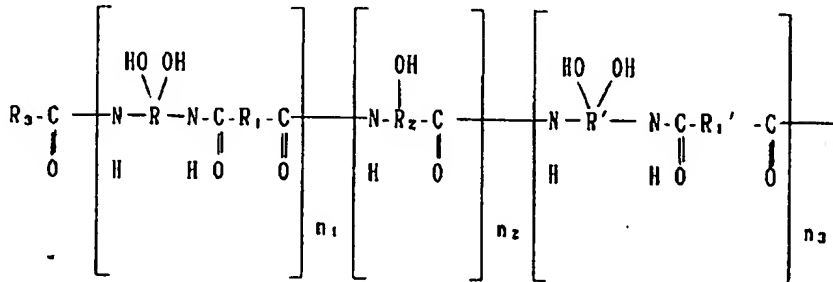
又はn₁、n₂及びn₃=1~100(但しR≠R'及び/又はR₁≠R₁')又はn₁及びn₃=1~100、n₂=0(但しR≠R'及び/又はR₁≠R₁')(但しn₁+n₂+n₃≥3)のヒドロキシポリアミドである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オリゴマー及び/又はポリマーのポリベンズオキサゾール前駆体及びジアゾキノンをベースとす*

*耐高熱性ポジ型レジストにおいて、ポリベンズオキサゾール前駆体が以下の構造式:

【化1】



【式中R、R'、R₁、R₁'及びR₂は芳香族基であり、R₂はアルケニル基又はアルキニル基を少なくとも1個有する脂肪族、脂環式又は芳香族基であり、n₁、n₂及びn₃に関しては以下の通りである。n₁=1~100、n₂及びn₃=0又はn₁及びn₂=1~100、n₃=0又はn₂=1~100、n₁及びn₃=0又はn₁、n₂及びn₃=1~100（但しR≠R'及び/又はR₁≠R₁'）又はn₁及びn₃=1~100、n₂=0（但しR≠R'及び/又はR₁≠R₁'）（但しn₁+n₂+n₃≥3）】のヒドロキシポリアミドであることを特徴とする耐高熱性ポジ型レジスト。

【請求項2】 ジアゾキノンを6-ジアゾ-5（6）-オキソ-1-ナフタリンスルホン酸のエステル又はアミドである請求項1記載のポジ型レジスト。

【請求項3】 ヒドロキシポリアミドとジアゾキノンの質量比が1:20~20:1、特に1:10~10:1である請求項1又は2記載のポジ型レジスト。

【請求項4】 請求項1ないし3の1つに記載のポジ型レジストを層又は箔の形で基板に施し、マスクを介して化学光線で露光するか又は光線、電子線又はイオン線を導くことによって照射し、露光又は照射された層又は箔部分を溶出又は除去し、その露得られたレリーフ構造物を焼結する耐高熱性レリーフ構造物の製法。

【請求項5】 ポジ型レジストを有機溶剤中に溶解し基板に施す請求項4記載の方法。

【請求項6】 溶剤としてN-メチルピロリドンを使用する請求項5記載の方法。

【請求項7】 溶液を遠心分離法で基板に施す請求項6記載の方法。

【請求項8】 ガラス、プラスチック、半導体物質又は金属からなる基板を使用する請求項4ないし7の1つに記載の方法。

【請求項9】 接着剤及び/又は湿潤剤を使用する請求項4ないし8の1つに記載の方法。

【請求項10】 200~500℃、特に300~400℃の温度で焼結する請求項4ないし9の1つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はオリゴマー及び/又はポリマーのポリベンズオキサゾール前駆体及びジアゾキノンをベースとする耐高熱性ポジ型レジスト並びにこの種のポジ型レジストからなる耐高熱性レリーフ構造物の製法に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機絶縁層の価格的に有利な直接構造化に必要とされる耐高熱性ホトレジストでは、ヒドロキシポリアミドが可溶性ポリベンズオキサゾール前駆体として用いられている。ヒドロキシポリアミドから得られるポリベンズオキサゾールは高温安定性及び僅かな吸水性によってまた傑出した電気特性において優れている。ポリベンズオキサゾールは特にアルカリ性エッチング処理時におけるエッチングマスクとして及び半導体製造における有機誘電体としても用いられている。

【0003】

光構造化可能なポリベンズオキサゾール前駆体はポジ型レジストでもネガ型レジストでも使用することができる。ポジ型レジストはポリマー前駆体の他に光活性成分をジアゾキノンの形で含有しており（これに関しては欧州特許第0023662号、欧州特許出願公開第0291779号及びドイツ連邦共和国特許出願公開第3716629号明細書参照のこと）、一方ネガ型レジストは網状化可能な不飽和基を有するポリマー前駆体を有している（これに関しては欧州特許第0041677号明細書参照のこと）。

【0004】

しかし前記の両レジスト型の場合貯蔵安定性に関して懸点がある。ヒドロキシポリアミドを含んでいるポジ型レジストの場合には濃縮されたレジスト溶液中で重縮合が生じる可能性があり、一方ネガ型レジストはアクリル基及びメタクリル基のような不飽和基が存在するために重合する傾向がある。両レジスト型においてこのことは粘性を高め、その結果ゲル化に至る。更にポジ型レジストでは光活性成分が塩基性アミノ末端基によって又はアミンモノマー及びアミドオリゴマーによって破壊されるおそれがある。

【0005】

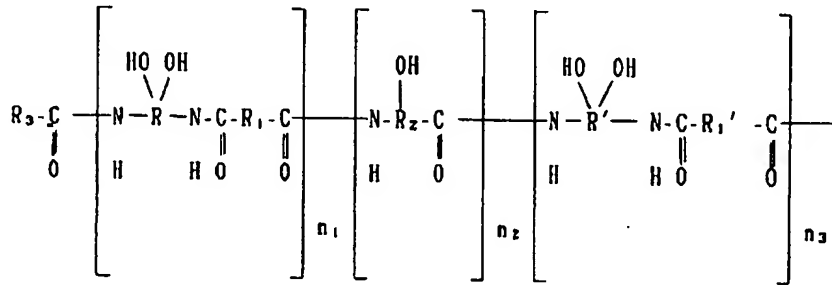
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、従来のオリゴマー及び／又はポリマーのポリベンゾオキサゾール前駆体及びジアゾキノンをベースとする耐高熱性ポジ型レジストが有する、貯蔵安定性に関する難点を生じないこの種の価格的に有利な耐高熱性ポジ型レジストを提供することにある。その際レジスト溶液は十分に貯蔵*

*安定性のみならず、400℃以上で形状安定性を有するレリーフ構造物を形成できるものでなければならない。

【0006】

【課題を解決するための手段】この課題は本発明によればポリベンゾオキサゾール前駆体が以下の構造式：◎

【化2】



【式中R、R'、R₁、R₁'及びR₂は芳香族基であり、R₃はアルケニル基又はアルキニル基を少なくとも1個有する脂肪族、脂環式又は芳香族基であり、n₁、n₂及びn₃に関しては以下の通りである。n₁=1~100、n₂及びn₃=0又はn₁及びn₂=1~100、n₃=0又はn₂=1~100、n₁及びn₃=0又はn₁、n₂及びn₃=1~100（但しR≠R'及び／又はR₁≠R₁'）又はn₁及びn₃=1~100、n₂=0（但しR≠R'及び／又はR₁≠R₁'）（但しn₁+n₂+n₃≥3）】のヒドロキシポリアミドであることによって解決される。

【0007】

【作用効果】本発明によるポジ型レジストに使用されるポリベンゾオキサゾール前駆体は特殊な構造を有するヒドロキシポリアミドである。すなわちこれらのヒドロキ

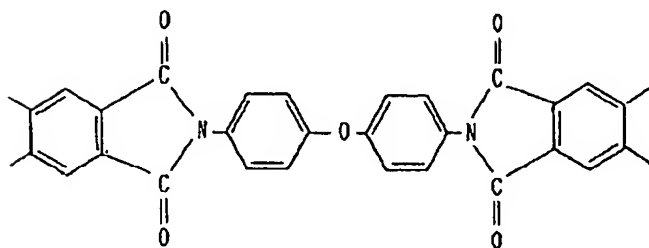
シポリアミドの場合他の通常存在するアミノ末端基が全く特殊な方法で改質されている。すなわちアミノ末端基のこの改質は、レジスト溶液の粘性及び安定性に関して、光活性成分としてジアゾキノンを有する貯蔵安定なポジ型レジストを生じるポリベンゾオキサゾール前駆体をもたらす。この種の貯蔵安定なポジ型レジストからは、ホトリソグラフィ法で露くべきことに400℃以上の温度で焼結した際形状安定であるレリーフ構造物を形成することができる。

【0008】上記形式のヒドロキシポリアミドとしては一般に以下のものが相当する。

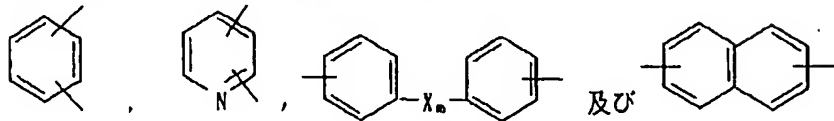
【0009】R及びR'は以下のものを表すことができる。

【化3】

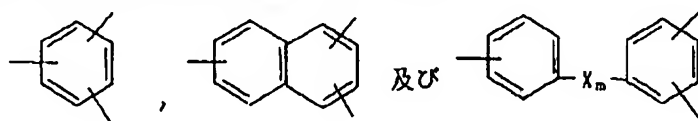
及び



きるが、その際H原子がC l又はB rによって置換され*30 【化4】



【0011】R₂は以下のものを表すことができる。 ※ ※【化5】

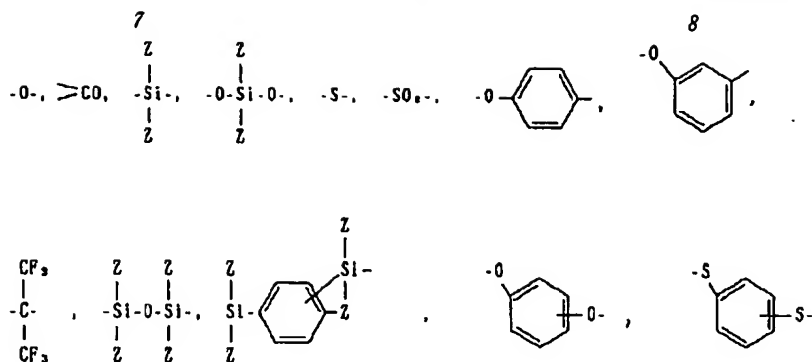


る。 $m=0$ 又は 1 、及び x は以下のものを表す。

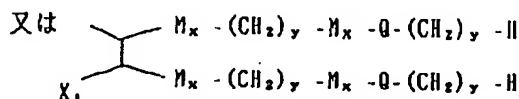
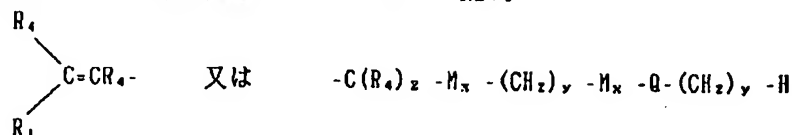
【化6】

(5)

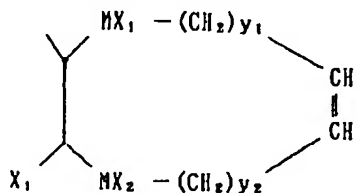
特開平5-197153

及び $-(CF_2)_r-$

その際 $z = 1 \sim 10$ 個の炭素原子を有するアルキル又はアリール、及び $r = 2 \sim 18$ に相当する。 * 【0013】 R_3 は以下のものを表すことができる。 * 【化7】

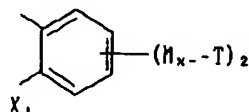


【式中 $x_1 = H$ 、アルキル又は $COOH$ 、 $M=O$ 又は S 、 $Q=-C \equiv C-$ 又は $-CR_4=CH_2-$ 、 $R_4=H$ ※30 【化8】



【式中 $X_1 = H$ 、アルキル又は $COOH$ 、 $M=O$ 又は S 、 x_1 及び $x_2 = 0$ 又は 1 、 y_1 及び $y_2 = 0$ 、 1 、 2 又は 3 、その際 $x_1 + x_2 + y_1 + y_2 \leq 4$ 、 $y_1 + y_2 \geq 1$ に相当する。

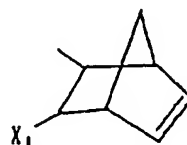
【化9】



【式中 $X_1 = H$ 、アルキル又は $COOH$ 、 $M=O$ 又は S 、 $T = (CH_2)_z$ 、 $-M_z-CH=CH-(CH_2)_z$ 、 $-H$ 、 $x = 0$ 又は 1 、 $y = 0$ 、 1 、 2 又は 3 、 $z = 1$ 又は 2 である】

【0014】ヒドロキシポリアミドには基本物質として

又は



重縮合生成物を用いられる。すなわち

—芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物及び芳香族ジカルボン酸又はジカルボン酸クロリドからなる共重縮合生成物、

40

—芳香族アミノヒドロキシカルボン酸のホモ重縮合生成物、

—芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物、芳香族ジカルボン酸又はジカルボン酸クロリド及び芳香族アミノヒドロキシカルボン酸からなる共重縮合生成物。

【0015】有利には以下の形式のヒドロキシポリアミドが使用される。

—3, 3'-ジヒドロキシベンジジン及びイソフタル酸ジクロリドからなる重縮合生成物、

—3, 3'-ジヒドロキシベンジジン、2, 2-ビス

(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン及びイソフタル酸ジクロリドからなる重縮合生成物、
-3-アミノ-4-ヒドロキシ安息香酸の重縮合生成物。

【0016】ジアミノジヒドロキシ化合物としては、3, 3'-ジヒドロキシベンジジン(3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル)の他に、この化合物の異性体も使用可能であり、また他のヒドロキシ基含有芳香族ジアミン例えば3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルも使用できる。イソフタル酸ジクロリドの他にジカルボン酸としてイソフタル酸も使用することができる。しかしジカルボン酸としてはテレフタル酸をまたジカルボン酸誘導体としてはテレフタル酸ジクロリドを用いることもできる。

【0017】基本物質は更に改質されるアミノ末端基を有する。すなわちアミノ基は(不飽和脂肪族、脂環式又は芳香族のカルボン酸の)酸アミド基に変えられる。この改質は、アミノ末端基を適切なカルボン酸誘導体、特にカルボン酸クロリド及び無水ジカルボン酸と反応させるようにして行う。この場合好適には、ヒドロキシポリアミドを製造する際にジカルボン酸又はジカルボン酸クロリドを過少量で処理し(製造自体に関しては例えば欧州特許出願公開第0391196号明細書参照のこと)またその際残留する遊離アミド基を更に不飽和カルボン酸の誘導体と反応させる方法で行う。その際特に酸塩化物の使用に際して、反応をカルボン酸誘導体がアミノ基と反応し、(ヒドロキシポリアミドの)ヒドロキシル基とは反応しないようにして行うことが必要である。更に次にカルボン酸誘導体を反応溶液に徐々に滴下し、反応を必要に応じて低温で、すなわち約0℃又はそれ以下の温度で行う。

【0018】(ヒドロキシポリアミドの)アミノ末端基を改質するのに適した化合物は例えば無水マレイン酸、無水ノルボルネンジカルボン酸及び4-ビニル安息香酸クロリドである。その際不飽和カルボン酸の誘導体を使用した際の利点は、焼結処理時に付加的な網状化反応が生じることにある。無水マレイン酸及び無水ノルボルネンジカルボン酸のような環状の無水カルボン酸を使用する場合、焼結時に同時に架橋するか又は接着性を改善することのできる隣接するヒドロキシル基を有するイミドを生じる他の利点がある。

【0019】本発明によるポジ型レジストにおいては光活性成分としてそれ自体は公知の感光性ジアゾキノン、特にo-キノン及びo-ナフトキノンジアジドを使用する(これに関しては欧州特許第0023662号明細書参照のこと)。有利には6-ジアゾ-5(6)-オキソ-1-ナフタリンスルホン酸のエステル又はアミドを、特にβ, β'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンのビス-ナフトキノン- [1, 2]-ジアジド-

(2)-5-スルホン酸エステルを使用する。その際ヒドロキシポリアミドとジアゾキノンとの質量比は有利には1:20~20:1、更に有利には1:10~10:1である。

【0020】耐高熱性レリーフ構造物を製造するには本発明によるポジ型レジストを層又は箔の形で施し、マスクを介して化学線で露光するか又は光線、電子線又はイオン線を導入することにより照射する。引続き露光又は照射された層又は箔部分を溶出又は除去し、その際得られたレリーフ構造物を更に焼結する。

【0021】ポジレジストは有利には有機溶剤中に溶解して基板に施される。その際溶剤としては有利にはN-メチルピロリドンが使用される。しかしその他のジメチルホルムアミド及びN, N-ジメチルアセトアミドのような類似した特性を有する他の有機溶剤、並びに上記溶剤の混合物を使用することもできる。

【0022】レリーフ構造物を製造する場合有利には接着剤及び/又は湿潤剤を使用してもよい。その際接着剤又は湿潤剤をポリマー溶液に添加してもよいが、しかしまた被覆する前にそれらを基板に施してもよい。ポリマー溶液は有利には遠心分離法並びに浸漬又は噴霧法によって基板に施される。しかしその他にブラシ掛け及びローラ掛けのような他の被覆法を用いてもよい。基板は有利にはガラス、金属(特にアルミニウム)、プラスチック又は半導体物質からなる。

【0023】構造化されたポリマー層の耐高熱性ポリベンズオキサゾールへの変換は焼結処理により行われる。その際一般に200~500℃の温度が選択される。有利には300~400℃の温度で焼結する。このようにして良好な膜形成特性を有する誘電性の高原子価のポリベンズオキサゾール、特にヘキサフルオロプロピル部分構造を有するものが得られる。

【0024】

【実施例】本発明を実施例に基づき更に詳述する。

【0025】例1 ヒドロキシポリアミドの製造

2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン105質量部及び3, 3'-ジヒドロキシベンジジン62質量部をアルゴン下にN, N-ジメチルアセトアミド1380質量部及びピリジン250質量部に溶解した。更に0℃に冷却したこの溶液に激しく攪拌しながらシクロヘキサノン460質量部に溶かしたイソフタル酸ジクロリド104質量部を滴下した。2, 5時間攪拌後反応混合物を室温に温め、更に3, 5時間攪拌する。12時間放置後攪拌しながら徐々に無水ノルボルネンジカルボン酸37, 1質量部を滴下し、更に12時間室温で放置した。引続き反応溶液を水18 lに滴下し、更にその際沈澱するポリマーを洗浄及び真空乾燥中でNaOHを介して乾燥した。

【0026】例2 ヒドロキシポリアミドの精製

例1に基づき製造したヒドロキシポリアミドをイオン交換体により精製した。更に市販の陰イオン交換体150質量部を蒸留水中に懸濁させ、クロマトグラフィーカラムに満たし、中性洗浄した。引続き水をN-メチルピロリドンと交換した。同様に市販の陽イオン交換体100質量部を蒸留水中に懸濁させ、クロマトグラフィーカラムに満たし、溶離物が酸性反応を呈するまで10% HClで洗浄した。引続き水で中性及び塩化物を含まなくなるまで洗浄し、更に水をN-メチルピロリドンと交換した。

【0027】精製のため無水ヒドロキシポリアミド200質量部をN-メチルピロリドン2000質量部に溶解し、更に溶液を陰及び陽イオン交換体に送った。このようにして精製されたポリマー溶液を水約17lに滴下し、その際沈殿するポリマーを分離し、洗浄し及び真空乾燥中でNaOHを介して乾燥した。

【0028】上述のようにして製造された末端基を改質されたヒドロキシポリアミドの形のポリベンズオキサゾール前駆体の溶液はこれに相応する末端基を改質されないヒドロキシポリアミドの溶液と比べて耐粘性において極めて優れていた。

【0029】例3 レジスト溶液の製造

上述のようにして製造しかつ精製したポリベンズオキサ

ゾール前駆体15質量部をN-メチルピロリドン65質量部に溶かした β , β -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンのビス-ナフトキノン-[1, 2]-ジアジド-(2)-5-スルホン酸エステル3質量部の溶液に加えた。更にその際得られた溶液を0.8 μ mフィルタで圧縮濾過した。

【0030】この種の溶液は溶液の粘性に関しても技術的特性に関しても貯蔵安定性を示す。

【0031】例4 レリーフ構造物の製造

10 シリコンウエハ上にまず接着助剤を施した(5000回転/分-30秒間; 80℃-10分間)。更にこのシリコンウエハを遠心分離法で(3000回転/分-20秒間)例3に基づき製造された光活性溶液で被覆し、次いで乾燥した(層厚1.6 μ m)。引続き6~7秒間マスクを介して露光し(MJP55: 23mW/cm², OAIで測定して400nm)、MIF現像剤NMD-3(0.32%)で現像し、その後拡散炉中で窒素下に焼結した(焼結プログラム: 室温~170℃-1時間、170~300℃-1時間、300~400℃-1時間、400~室温-4時間)。

【0032】その際1.6 μ m以下の解像度を有する微細な熱形状安定性のレリーフ構造物が生じた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

H01L 21/027

21/312

識別記号

庁内整理番号

B 8518-4M

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 ジークフリート ビルクレ

ドイツ連邦共和国 8552 ヘヒシュタット

フアイト-シュトゥツ-シュトラッセ

46

(72) 発明者 ヘルムート アーネ

ドイツ連邦共和国 8551 レツテンバツハ

ハイデシュトラッセ 6